

W1116-01

PRODUCTION OF PHOSPHONITRIC ACID ESTER

Patent number: JP2000198793
Publication date: 2000-07-18
Inventor: NISHIOKA YOICHI; TADA YUJI; NAKANO SHINJI;
YABUHARA TADAO; KAMESHIMA TAKASHI; TAKASE
HIROYUKI
Applicant: OTSUKA CHEM CO LTD
Classification:
- international: C07F9/24; C07F9/6571; C07F9/6593
- european:
Application number: JP19990000752 19990105
Priority number(s):

Abstract of JP2000198793

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process that can efficiently produce a phosphonitric acid ester having high purity, a low acid value, without occurrence of side reactions, for example, hydrolysis, crosslinking and the like.

SOLUTION: A cyclic or linear phosphonitrile dihalide represented by the formula ((n) is an integer of ≥ 3 ; Xs are identical or different and represent halogen atoms) is allowed to react with an alkali metal salt of a compound selected from alcohols, thiols, phenols, and thiophenols to produce the objective phosphonitric acid ester. In this case, the alkali metal salt is prepared by mixing a hydroxyl group- or thiol group-bearing compound with an alkali metal compound in an organic solvent or in the absence of solvent and subjecting them to the azeotropic dehydration. The reaction in the organic solvent is carried out, as the reaction mixture is maintained its temperature in a higher boiling point range from the azeotropic point of the organic solvent and water to the boiling point of the organic solvent or of water. In the case of no solvent, the reaction temperature is maintained at 40-200 deg.C and the amount of water in the reaction system is retained to ≤ 10 wt.% based on the whole weight of the reaction system.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-198793

(P2000-198793A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 F	9/24	C 0 7 F	9/24
	9/6571		9/6571
	9/6593		9/6593
// C 0 8 K	5/5399	C 0 8 K	5/5399
C 0 8 L	67/00	C 0 8 L	67/00

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-752

(22) 出願日 平成11年1月5日 (1999.1.5)

(71) 出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72) 発明者 西岡 洋一

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

(72) 発明者 多田 祐二

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

(74) 代理人 100081536

弁理士 田村 巖

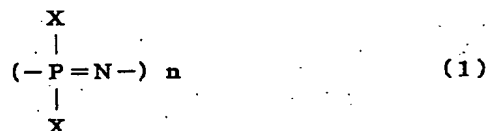
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホスホニトリル酸エステルの製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 加水分解や架橋等の副反応を起こさず、高純度で低酸価のホスホニトリル酸エステルを効率良く製造する方法を提供する。

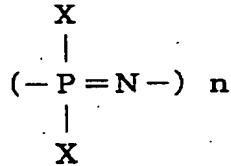
【解決手段】 式(1)で表される環状又は直鎖状ホスホニトリルジハライドとアルコール類、チオール類、フェノール類及びチオフェノール類から選ばれる化合物のアルカリ金属塩とを反応させるホスホニトリル酸エステルの製造法であって、前記アルカリ金属塩は、有機溶媒中にて又は無溶媒下に水酸基又はチオール基含有化合物とアルカリ金属化合物とを混合して共沸脱水することにより調製され、その際、有機溶媒中での反応は、反応温度を有機溶媒と水との共沸温度〜有機溶媒の沸点と水の沸点のいずれか高いほうの沸点温度の範囲に保持し、無溶媒下での反応は、反応温度を40〜200℃に保持し、反応系の水分量を反応系全重量の10重量%以下に保持することを特徴とする。



〔式中、nは3以上の整数を、2つのXは同一又は異なって、ハロゲン原子を示す。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で表される環状又は直鎖状ホスホニトリルジハライドとアルコール類、チオール類、フェノール類及びチオフェノール類から選ばれる少なくとも1種の水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩とを反応させるホスホニトリル酸エステルの製造法であって、水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩は、有機溶媒中にて又は無溶媒下に水酸基又はチオール基含有化合物とアルカリ金属化合物とを混合して



〔式中、nは3以上の整数を示す。2つのXは同一又は異なって、塩素原子、フッ素原子又は臭素原子を示す。〕

【請求項2】 有機溶媒が水と共沸混合物となり、アルカリ金属に対して不活性であり且つ水酸基、第一級アミノ基又は第二級アミノ基を有しない有機溶媒である請求項1に記載の製造法。

【請求項3】 アルカリ金属化合物がアルカリ金属水酸化物から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の製造法。

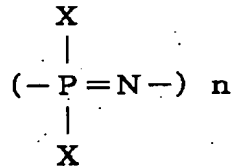
【請求項4】 水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩を調製するに際し、反応系に、平均粒径約10 μm ~1mmの化学的に不活性な固体を存在させることを特徴とする請求項1に記載の製造法。

【請求項5】 化学的に不活性な固体が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ガラス及び石英から選ばれる少なくとも1種である請求項4に記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ホスホニトリル酸



〔式中、nは3以上の整数を示す。Xは塩素原子、フッ素原子又は臭素原子を示す。〕

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ホスホニトリルジハライドで表される環状又は直鎖状ホスホニトリルジハライドの活性ハロゲン原子を、水酸基又はチオール基含有化合物中のアルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基等で完全に置換するには、金属ナトリウム等のアルカリ金属単体/テト

共沸脱水することにより調製され、それに際し、1)有機溶媒中での反応は、反応温度を有機溶媒と水との共沸温度~有機溶媒の沸点と水の沸点のいずれか高いほうの沸点温度の範囲に保持し、無溶媒下での反応は、反応温度を40~200℃に保持し、且つ2)反応系の水分量を反応系全重量の10重量%以下に保持することを特徴とするホスホニトリル酸エステルの製造法。

【化1】

エステルの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】アルコキシホスホニトリル、アルキルチオホスホニトリル、アリールオキシホスホニトリル、アリールチオホスホニトリル等のホスホニトリル酸エステルは、例えば、難燃剤、潤滑剤、各種成形物の硬化性被覆材等として有用であり、古くから種々の報告がなされている(例えば、“Phosphorus-Nitrogen Compounds”、H.R.Allcock著、Academic Press、1972、p.150~155、“Inorganic polymers”、Practice-Hall International, Inc., 1992、p.61~140、米国特許第3356769号公報等)。

【0003】ホスホニトリル酸エステルは、例えば、アルコール、チオール、フェノール、チオフェノール等の水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩と式(1)で表される環状又は直鎖状ホスホニトリルジハライドとを反応させて製造される。

【0004】

【化2】

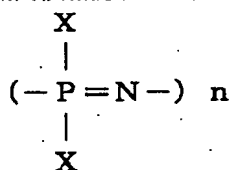
ラヒドロフラン溶媒系のような高価で、しかも危険物であることから特に取り扱いに注意を要する試薬を用いなければならず、安価なアルカリ金属源であるアルカリ金属水酸化物を用いると、活性ハロゲン原子を完全に置換するのに数日間という非常に長い時間を必要とする。加えて、反応生成物は非常に高い酸価(本明細書において、酸価とはP-OH結合由来の酸性成分を意味する)を有するので、これを合成樹脂、特にポリカーボネートやポリエステル等に配合すると、樹脂の分子量低下ひい

ては耐衝撃性等の機械的物性が低下する。

【0006】また、ホスホニトリルジハライドと水酸基又はチオール基含有化合物とを反応させるに際し、脱ハロゲン化水素剤として第三級アミンを作用させる方法（特公平3-54112号公報）、触媒量のピリジン誘導体の存在下に第三級アミンを作用させる方法（特開昭64-6285号公報）等が提案されている。しかしながら、これらの方法でも、ホスホニトリルジハライドの活性ハロゲン原子をアリールオキシ基、アリールチオ基等で完全に置換することは困難である。また、第三級アミンは高価であり、再使用することが望ましいが、反応終了後にはハロゲン化水素塩となっているため、アルカリ処理、蒸留等の再生工程が必要になる。加えて、反応生成物の精製工程で排出される廃水中にはアミン由来の窒素が多量に含まれることから、工業的スケールでの製造には不適當である。

【0007】ホスホニトリルジハライドと水酸基又はチオール基含有化合物とを反応させるに際し、脱ハロゲン化水素剤としてアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物や炭酸塩等を用いる方法も公知である。この方法では、反応時に副生する水が活性ハロゲン原子又は既にホスホニトリル酸エステル骨格中のリン原子に結合しているオキシ基、チオ基等と反応し、反応生成物の酸価が上昇する原因となるP-OH結合や反応生成物がゲル化することとなる架橋結合（P-O-P結合）を生じる副反応が起こり易い。また、アルカリ金属水酸化物や炭酸塩は強塩基性であるため、原料のホスホニトリルジハライドを分解するという欠点もある。

【0008】更に、特公平6-8311号公報、米国特許第4600791号公報、欧州特許第145002号公報等は、脱ハロゲン化水素剤であるアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物とテトラブチルホスホニウムブロミド等の第4級塩等の相間移動触媒との存在下に、



〔式中、nは3以上の整数を示す。2つのXは同一又は異なって、塩素原子、フッ素原子又は臭素原子を示す。〕

【0012】本発明によれば、加水分解や架橋等の副反応を起こすことなく、ホスホニトリルジハライド中の活性ハロゲン原子を、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基等で容易且つ完全に置換することができるので、高純度、低酸価で、しかも耐熱性、耐加水分解性、経時安定性等に優れたホスホニトリル酸エステルを効率良く製造することができる。

ホスホニトリルジハライドと水酸基又はチオール基含有化合物とを反応させる方法を開示する。この方法では、反応系が水と有機溶媒との二相系であるため、鎖状ホスホニトリルジハライドが加水分解を受けてP-OH結合が生成したり、架橋によって反応生成物がゲル化し易い。また、反応に20～40時間程度の比較的長い時間を要し、高価な相間移動触媒を多量に使用しなければならない。

【0009】本発明の課題は、加水分解や架橋等の副反応を起こさず、ホスホニトリルジハライド中の活性ハロゲン原子をアルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基等で完全に置換し、高純度で低酸価のホスホニトリル酸エステルを効率良く製造する方法を提供することにある。

【0010】

〔課題を解決するための手段〕本発明は、式(1)で表される環状又は直鎖状ホスホニトリルジハライドとアルコール類、チオール類、フェノール類及びチオフェノール類から選ばれる少なくとも1種の水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩とを反応させるホスホニトリル酸エステルの製造法であって、水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩は、有機溶媒中にて又は無溶媒下に水酸基又はチオール基含有化合物とアルカリ金属化合物とを混合して共沸脱水することにより調製され、それに際し、1)有機溶媒中での反応は、反応温度を有機溶媒と水との共沸温度～有機溶媒の沸点と水の沸点のいずれか高いほうの沸点温度の範囲に保持し、無溶媒下での反応は、反応温度を40～200℃に保持し、且つ2)反応系の水分量を反応系全重量の10重量%以下に保持することを特徴とするホスホニトリル酸エステルの製造法に係る。

【0011】

〔化3〕

(1)

【0013】

〔発明の実施の形態〕本発明においては、まず、水酸基又はチオール基含有化合物とアルカリ金属化合物とを共沸脱水反応させ、水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩を調製する。この反応は、有機溶媒中又は無溶媒下に実施される。本発明では、上記の共沸脱水反応の際、反応温度及び反応系中の水分量を次の通り一定の範囲に保持することを必須とする。

【0014】1)有機溶媒中での反応は、反応温度を、有機溶媒と水との共沸温度～有機溶媒の沸点と水の沸点のいずれか高いほうの沸点温度（「高沸点温度」とい

う)、好ましくは高沸点温度とそれよりも10℃低い温度範囲、より好ましくは高沸点温度とそれよりも5℃低い温度範囲に保持する。また、無溶媒下での反応は、反応温度を40～200℃の範囲に保持する。

【0015】2) 反応系中の水分量は、反応系全重量の10重量%以下、好ましくは5重量%以下、より好ましくは1重量%以下に保持する。反応系中の水分量は、アルカリ金属水酸化物の水溶液の供給速度及び/又は共沸脱水時の還流速度(反応系内に戻す有機溶媒の量)により制御できる。

【0016】尚、本発明の共沸脱水反応系においては、アルカリ金属化合物を水溶液の形態で使用する場合に該水溶液に由来する水、及び水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩が生成する際に副生する水が存在する。これらの水は、有機溶媒との共沸脱水により、反応系外に除去される。反応系中の水分量はカールフィッシャー法により測定される。

【0017】水酸基又はチオール基含有化合物のうち、アルコール類及びチオール類としては、例えば、式(2)で表される、炭素数1～15のアルコール類、チオール類等が挙げられる。

【0018】

【化4】

$R^1 - AH$ (2)

〔式中、 R^1 は置換基を有してもよい炭素数1～15のアルキル基を示す。Aは-O-又は-S-を示す。〕

【0019】上記式(2)において、 R^1 で示される炭素数1～15のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、iso-プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基等が挙げられる。また、炭素数1～15のアルキル基の置換基としては、水酸基、メルカプト基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、ジ置換アミノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数2～6のニトロアルケニル基、炭素数2～6のニトロアルキニル基、シアノ基、炭素数2～7のシアノアルケニル基、炭素数2～7のシアノアルキニル基、炭素数2～7のハロアルケニル基、炭素数2～7のハロアルキニル基、炭素数1～6のハロアルコキシ基、炭素数2～7のハロアルコキシカルボニル基、ピロリジル基、ヒペリジノ基、モノホリノ基等の飽和ヘテロ環基、フリル基、ビリジル基、チエニル基等の不飽和ヘテロ環基等が挙げられる。これらの基は1種又は2種以上が置換できる。

【0020】上記式(2)で表される炭素数1～15のアルコール類の具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール等の脂肪族飽和アルコール類、シクロヘキサノール等の脂環式アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-1-ブタノール、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-デカフルオロ-1-ヘキサノール、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロ-1-ヘプタノール等の式 $Y(CF_2)_{1 \sim 14}CH_2OH$ ($Y=H$ 又は F)で表されるポリフルオロアルコール類、 $CF_3(CF_2)_{1 \sim 12}CH_2CH_2OH$ で表されるポリフルオロアルコール類、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-1,5-ペンタジオール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール等の分岐状ポリフルオロアルコール類、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロ-1-ブタノール等のフルオロアルコール類等の炭素数1～15の一価アルコール及び二価アルコールが挙げられる。

【0021】上記式(2)で表される炭素数1～15のチオール類の具体例としては、上記炭素数1～15の一価及び二価アルコール類の硫黄類縁体である、一価及び二価チオール類が挙げられる。水酸基又はチオール基含有化合物のうち、フェノール類及びチオフェノール類としては、例えば、式(3)で表される、炭素数6～20のフェノール類、チオフェノール類等が挙げられる。

【0022】

【化5】

$R^2 - AH$ (3)

〔式中、 R^2 は置換基を有してもよい炭素数6～20の芳香族炭化水素基を示す。Aは上記に同じ。〕

【0023】上記式(3)において、 R^2 で示される炭素数6～20の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられる。該芳香族炭化水素基の置換基としては、 R^1 で示される炭素数1～15のアルキル基の置換基と同じものの他に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、炭素数1～6のニトロアルキル基、ニトロアリール基、炭素数1～7のシアノアルキル基、シアノアリール基、炭素数1～6のハロアルキル基、ハロアリール基、酸アミド基、酸イミド基等が挙げられる。これらの基は、1種又は2種以上が置換できる。

【0024】上記式(3)で表される炭素数6～20のフェノール類の具体例としては、例えば、フェノール、

o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2-イソプロピルフェノール、3-イソプロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、2-ヒドロキシジフェニル、3-ヒドロキシジフェニル、4-ヒドロキシジフェニル、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、3-ト-ブチルフェノール、4-ト-ブチルフェノール、2-ホルミルフェノール、3-ホルミルフェノール、4-ホルミルフェノール、2-メトキシ-4-アリルフェノール、2-ニトロフェノール、3-ニトロフェノール、4-ニトロフェノール、2-フロロフェノール、3-フロロフェノール、4-フロロフェノール、2-トリフルオロメチルフェノール、3-トリフルオロメチルフェノール、4-トリフルオロメチルフェノール、2-メチルカルボニルフェノール、3-メチルカルボニルフェノール、4-メチルカルボニルフェノール、2-フェニルカルボニルフェノール、3-フェニルカルボニルフェノール、4-フェニルカルボニルフェノール、2-メトキシカルボニルフェノール、3-メトキシカルボニルフェノール、4-メトキシカルボニルフェノール、2-シアノフェノール、3-シアノフェノール、4-シアノフェノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、4,4'-オキシジフェノール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,3-ジヒドロキシナフタレン、1,8-ジヒドロキシナフタレン、2,2'-ジヒドロキシジフェニル等の炭素数6~20の一価及び二価フェノールが挙げられる。

【0025】また、上記式(3)で表される炭素数6~20のチオフェノール類の具体例としては、上記炭素数6~20の一価及び二価フェノール類の硫黄類縁体である、一価及び二価チオフェノールが挙げられる。水酸基又はチオール基含有化合物は1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。また、水酸基又はチオール基含有化合物は、1価のもの及び2価のものをそれぞれ単独で用いてもよく、これらを混合して用いてもよい。2価のものをを用いる場合は、1価のものと併用するのが好ましい。水酸基又はチオール基含有化合物と反応させるアルカリ金属化合物としては特に制限されず、公知のものを使用できるが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物を好ましく使用できる。これらの中でも、本反応の工業的規模での実施等を考慮すると、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが特に好ましい。アルカリ金属化合物は1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。アルカリ金属化合物は通常水溶液の形態で使用される。アルカリ金属化合物の使用量は、水酸基又はチオール基含有化合物中の水酸基量及び/又はメルカプト基量等に応じて適宜決定すればよい。

物の使用量は、水酸基又はチオール基含有化合物中の水酸基量及び/又はメルカプト基量等に応じて適宜決定すればよい。

【0026】更に、本発明の共沸脱水反応を有機溶媒中にて実施する場合、有機溶媒としては、水と共沸混合物となり、アルカリ金属化合物に不活性で、且つ水酸基、第一級アミノ基又は第二級アミノ基を有しないという条件を満たす有機溶媒が好ましい。該有機溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、ウンデカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素、ビリジン等の複素環式芳香族炭化水素、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ブチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジエトキシエタン、ジフェニルエーテル等のエーテル類、第三級アミン類、ハロゲン化アルデヒド類、シアン化合物等が挙げられる。これらの中でも、分子内にエーテル結合を有し且つ水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩の溶解度が高いエーテル類、水との分離が容易である芳香族炭化水素等を好ましく使用できる。有機溶媒の使用量は、水酸基又はチオール基含有化合物及びアルカリ金属化合物を溶解又は分散することができ、且つ反応混合物を円滑に攪拌できる程度の最少量が好ましい。

【0027】本発明においては、反応温度と水分量を既述の様に制御することで、分散状態の良い細かい水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩が生成し、それ自身が続いて起こる結晶析出の核となる。しかし、本発明の共沸脱水反応においては、反応系に、平均粒径10 μ m~1mmの化学的に不活性な固体を添加してもよい。該固体は水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩の結晶の核となり、結晶核生成速度が結晶成長速度に比べて大きくなることにより、水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩が、より分散性の良好な比表面積の大きな粒子状となる。該固体は、後の水酸基又はチオール基含有化合物とホスホントリルジハライドとの反応を促進し、反応時間を短縮し、反応生成物の純度を向上させる。該固体としては、共沸脱水時の沸騰石の役割を担うものや、水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩の生成や析出の核になるものであれば特に制限されず、例えば、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、ガラス、石英等の無機物固体等が挙げられる。

【0028】本発明では、水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩を含む反応混合物をそのまま次の工程に供するのが好ましい。勿論、該アルカリ金属塩を単離精製して次の工程に供しても構わない。本発明の製造法においては、上記で得られる水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩と環状又は直鎖状ホスホニ

トリルジハライド(1)を反応させることにより、求核反応が起り、ホスホニトリル酸エステルが製造できる。

【0029】環状又は直鎖状ホスホニトリルジハライド(1)は、例えば、特開昭57-87427号公報、特公昭58-19604号公報、特公昭61-1363号公報、特公昭62-20124号公報等に記載の公知の方法に従って製造できる。その一例を示せば、まずクロルベンゼン中で、塩化アンモニウムと五塩化リン(又は塩化アンモニウムと三塩化リンと塩素)とを、120～130℃程度で反応させて、脱塩酸化することで製造できる。

【0030】水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩の使用量は特に制限されないが、通常ホスホニトリルジハライド(1)中の置換しようとする活性ハロゲン原子と同当量で十分である。本明細書においては、水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩を元の化合物又はチオール基含有化合物に戻し、該化合物の分子量を、該化合物が有する水酸基又はメルカプト基の数で除した商を、その水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩の1当量とする。1価と2価の水酸基又はチオール基含有化合物を併用する場合は、本発明の目的に叶う良好な反応生成物を得ることを考慮すれば、1価の水酸基又はチオール基含有化合物はホスホニトリルジハライド(1)中の活性ハロゲン原子と同当量程度とし、2価の水酸基又はチオール基含有化合物は、1価の水酸基又はチオール基含有化合物の使用量の1/2000～1/4(モル比)の範囲とするのが好ましい。

【0031】本反応の好ましい実施態様においては、ホスホニトリルジハライド(1)と1価と2価の水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩の混合物と反応させ(第一工程)、次いで更に一価の水酸基又はチオ

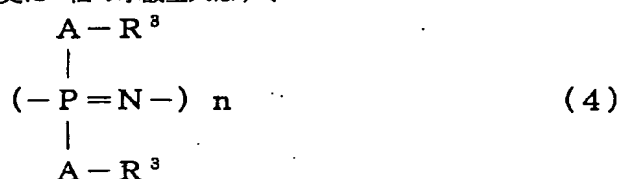
ール基含有化合物のアルカリ金属塩を反応させる(第二工程)。これにより、水酸基又はチオール基含有化合物中の水酸基が未反応のまま残存するのを抑制でき、反応生成物の酸価をより一層低くできる。

【0032】第一工程における、1価の水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩と2価の水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩との併用割合は、上記と同様でよい。但し、両アルカリ金属塩の合計量は、ホスホニトリルジハライド(1)の活性ハロゲン原子量を基準として0.05～0.9当量程度にするのがよい。第二工程では、ホスホニトリルジハライド(1)の未反応活性ハロゲン原子の置換に必要な量の、一価の水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩を添加し、反応を行えばよい。本反応は、好ましくは攪拌下に実施される。本反応により得られるホスホニトリル酸エステルは、通常の単離精製方法、例えば、洗浄、濾過、乾燥等の従来公知の方法に従い、反応混合物から単離、精製される。

【0033】本発明の方法により製造されるホスホニトリル酸エステルの具体例としては、例えば、式(4)で表される繰り返し単位及び式(5)で表される繰り返し単位及び式(6)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種からなるホスホニトリル酸エステル等が挙げられる。該ホスホニトリル酸エステルは、具体的には非架橋型又は架橋型の、アルキルオキシホスホニトリル、アルキルチオホスホニトリル、アリールオキシホスホニトリル、アリールチオホスホニトリル、これらの2種以上の混合物等である。

【0034】

【化6】

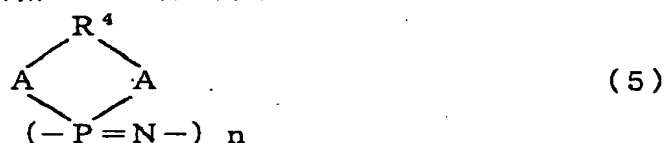


〔式中nは3～1000の整数を示す。2つのAは同一又は異なって、-O-又は-S-を示す。2つのR³は同一又は相異なって、置換基を有してもよい、炭素数1～15のアルキル基又は炭素数6～20の芳香族炭化水

素基を示す。〕

【0035】

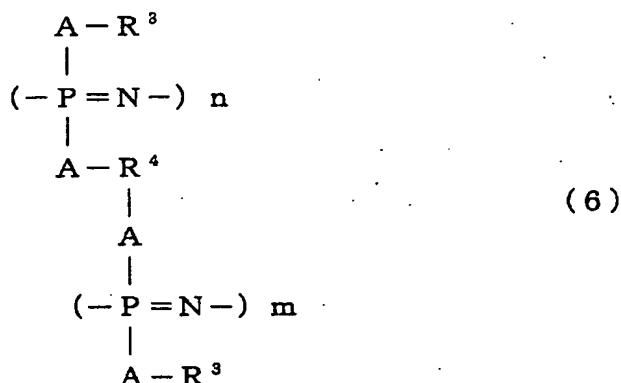
【化7】



〔式中A及びnは前記に同じ。R⁴は、置換基を有することのある、炭素数1～15の二価アルコール残基又は炭素数6～20の二価の芳香族炭化水素残基を示す。〕

【0036】

【化8】



〔式中n、A、R³及びR⁴は上記に同じ。mは3以上の整数を示す。〕

【0037】上記式(4)～(6)において、R³で示される炭素数1～15のアルキル基及びその置換基としては、式(2)においてR¹で示される炭素数1～15のアルキル基及びその置換基と同様のものが挙げられる。また、R³で示される炭素数6～20の芳香族炭化水素基及びその置換基としては、式(3)においてR²で示される炭素数6～20の芳香族炭化水素基及びその置換基と同様のものが挙げられる。

【0038】上記式(6)において、R⁴で示される炭素数1～15の二価アルコール残基は、上記した炭素数1～15の二価アルコールの2個の水酸基又は炭素数1～15の二価チオール2個のメルカプト基が除かれた残基である。該残基の置換基としては、式(2)においてR¹で示される炭素数1～15のアルキル基の置換基と同様のものである。

【0039】また、R⁴で示される炭素数6～20の二価の芳香族炭化水素残基は、上記した炭素数6～20の二価芳香族炭化水素の2個の水酸基又はメルカプト基が除かれた残基である。該残基の置換基として、式(3)においてR²で示される炭素数6～20の芳香族炭化水素基の置換基と同様のものである。

【0040】本発明の製造法により得られるホスホニトリル酸エステルは、合成樹脂、特にポリカーボネート、ポリエステルやそのアロイ等と混合すると、該樹脂の分子量、耐衝撃性等の機械的特性、耐熱性、成形加工性等の樹脂の好ましい特性を低下させることがなく、これらの樹脂添加剤として有効である。本発明で得られるホスホニトリル酸エステルの合成樹脂への配合は、従来と同様に実施できる。

【0041】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。なお特に断わりがない限り、「%」及び「部」とあるのはそれぞれ「重量%」及び「重量部」を意味する。また各種物性の測定は以下の方法で行った。

【0042】(1)化合物の同定
化合物を重クロロホルムに溶解し、¹H-NMR及び

³¹P-NMRの測定、CHN元素分析及びリンモリブデン酸バナジウム吸光光度法によるリン含有率測定の結果から化合物を同定した。

(2)重量平均分子量

供試化合物をテトラヒドロフランに溶解し、示差屈折計を備えたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)装置を用いて測定した。

【0043】(3)融点(T_m)、分解点(T_d)、5%重量減少温度

窒素気流下、10℃/分の昇温速度で熱重量分析(TG/DTA)を実施し、測定した。

(4)加水分解性塩素

試料200～300mgにN/2水酸化ナトリウムイソプロパノール溶液50mlを加え、15分間煮沸し、この溶液を50mlのイソプロピルアルコールで希釈した後、硝酸酸性下で、N/20 AgNO₃溶液を用いて沈殿滴定を行った。

【0044】(5)揮発分 JIS-K2246に準拠した。

(6)全酸価 JIS-K2501に準拠した。

(7)耐熱性(酸価)

130℃で4日間加熱攪拌の後、JIS-K2501に準拠して酸価を測定した。

(8)加水分解性

MIL-H19457(アメリカ軍規格)に準拠した方法で酸化を測定した。なお供試化合物が固体の場合はオージクロロベンゼン溶液として測定した。

【0045】(9)経時安定性

デュサイクルサンシャインウェザーメーターWEL-SUN-DC(スガ試験機株式会社製)を用い、カーボンアーク光源、ブラックパネル温度63℃、降雨なしの条件下で、1000時間の耐候促進試験を行った後、JIS-K2501に準拠して酸価を測定した。

(10)アイゾット衝撃強度

JIS K-7210に準拠し、23℃で測定した(試験片厚み1/8インチ、Vノッチ入り)。

【0046】(11)メルトフローレート

JIS K-7210に準拠し、240℃で10kgfの荷重下に測定した。尚、水酸基又はチオール基含有化合物

物の金属塩と反応させるホスホニトリルジハライドとしては、ホスホニトリルジクロライド（3量体：59%、4量体：13%、5量体及び6量体：12%、7量体：3%、8量体以上：13%の混合物）又は環状ホスホニトリルジクロライド3量体を用いた。

【0047】実施例1

ジムロート冷却管を付けたディーンスタークトラップ、温度計、滴下ロート及び攪拌機を備えた2Lの4口フラスコに、フェノール94.1g（1.0mol）とクロロベンゼン800mlとを秤取り、オイルバスに浸漬して127℃まで昇温した。そこへ48%水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム40.0g（1モル）を含有、以下同じ）を3時間にわたって逐次滴下し、反応系中の水（水酸化ナトリウム水溶液由来の水及びフェノールのNa塩生成により生じる水）はクロロベンゼンとの共沸により直ちに系外へ除去され、クロロベンゼンのみを系内に戻した。この間反応液の温度は127～133℃に維持され、反応系内の含水率は常に1%以下であった（カールフィッシャー法、以下同じ）。水酸化ナトリウム水溶液の滴下終了後、133℃で1時間熟成して反応系内の水分が500ppm以下になるまで脱水したが、反応液は極めて流動性が高く分散状態の良いフェノールのNa塩のスラリーになった。

【0048】その後、反応液を40℃まで冷却した。そこへホスホニトリルジクロライドの35%クロロベンゼン溶液165.6g（0.50mol）を冷却しながら徐々に加え、その後再び反応液を加熱して、133℃で6時間攪拌した。この時点で反応は完結していた。反応終了後、反応液を5%水酸化ナトリウム水溶液500mlで3回洗浄し、中和した後、水500mlで2回洗浄した。その後、本溶液を無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濃縮（＜3 Torr, 80℃）したところ、白色粘稠固体114.4g（収率99.0%）が得られた。重量平均分子量890（ポリスチレン換算）。融点105℃。5%重量減少温度336℃。分解温度354℃。リン含有率、C、H、N元素分析、¹H-NMR及び³¹P-NMRを測定し、本化合物が $[N=P(-OC_6H_5)_2]_n$ で表されるホスホニトリル酸ジフェニルであることを確認した。

【0049】実施例2

ホスホニトリルジクロライドに代えて、環状ホスホニトリルジクロライド3量体を用いる以外は実施例1と同様に反応を行い、反応完結に6時間を要し、下記構造式の白色結晶状の $[N=P(-OC_6H_5)_2]_3$ で表される環状ホスホニトリル酸ジフェニル3量体114.7g（収率99.2%）を得た。重量平均分子量700（ポリスチレン換算）。融点110℃。5%重量減少温度330℃。分解温度351℃。

【0050】実施例3

水酸化ナトリウム水溶液に代えて水酸化カリウム水溶液

を用いる以外は実施例1と同様に反応を行い、実施例1と同一構造式の黄色粘稠固体ホスホニトリル酸ジフェニル114.8g（収率99.3%）を得た。反応温度は133℃。反応完結には2時間を要した。これは、フェノールのカリウム塩の溶解度がフェノールのナトリウム塩の溶解度よりも高いためである。重量平均分子量900（ポリスチレン換算）。融点111℃。5%重量減少温度330℃。分解温度351℃。

【0051】実施例4

クロロベンゼンに代えてトルエンを用いる以外は実施例1と同様に反応を行い、実施例1と同一構造式の淡黄色粘稠固体ホスホニトリル酸ジフェニル112.1g（収率97.0%）を得た。反応温度は114℃。反応完結には10時間を要した。重量平均分子量900（ポリスチレン換算）。融点111℃。5%重量減少温度330℃。分解温度351℃。

【0052】実施例5

クロロベンゼンに代えてキシレンを用いる以外は実施例1と同様に反応を行い、実施例1と同一構造式の黄色粘稠固体ホスホニトリル酸ジフェニル114.4g（収率99.0%）を得た。反応温度136℃。反応完結には5.5時間を要した。重量平均分子量880（ポリスチレン換算）。融点110℃。5%重量減少温度333℃。分解温度349℃。

【0053】実施例6

クロロベンゼンに代えて1,2-ジメトキシエタンを用い、水との共沸により反応系外へ除かれるのと同体積の1,2-ジメトキシエタンを新たに反応系内に逐次的に加える以外は実施例1と同様に反応を行った。反応温度は95℃であり、反応完結には5時間を要した。反応終了後、反応液を濃縮し、クロロベンゼン1000mlを用いて再溶解し、以後実施例1と同様に精製処理し、実施例1と同一構造式の黄色粘稠固体ホスホニトリル酸ジフェニル114.3g（収率99.0%）を得た。重量平均分子量870（ポリスチレン換算）。融点109℃。5%重量減少温度333℃。分解温度350℃。

【0054】実施例7

ジムロート冷却管を付けたディーンスタークトラップ、温度計、滴下ロート及び攪拌機を備えた2Lの4口フラスコに、フェノール470.5g（5.0mol）を秤取り、オイルバスに浸漬して100℃まで昇温した。そこへ水酸化ナトリウム40.0g（1.0mol）の48%水溶液を3時間にわたって逐次滴下し、反応系中の水（水酸化ナトリウム水溶液由来の水及びフェノールのNa塩生成により生じる水）はフェノールとの共沸により直ちに系外へ除いた。この時除いたフェノールの総量は330g（3.5mol）であった。この間反応液の温度は、100℃に制御され、反応系内の含水率は常に3%以下であった。また、水酸化ナトリウム水溶液を約9割滴下した時点で反応液中から細かい粒子状のフェノールのNa塩

が析出し、反応液は極めて流動性が高く分散状態の良いスラリーになった。

【0055】水酸化ナトリウム水溶液の滴下終了後、130℃で1時間熟成して反応液中の水分が500ppm以下になるまで脱水した後、反応液を50℃まで冷却した。そこへホスホニトリルジクロライド(3量体:59%、4量体:13%、5量体及び6量体:12%、7量体:3%、8量体以上:13%の混合物)の35%クロロベンゼン溶液165.6g(0.50mol)を冷却しながら徐々に加え、その後再び反応液を加熱して、133℃で5時間撹拌した。反応終了後、反応液を実施例1と同様に精製処理し、実施例1と同一構造式の褐色粘濁固体ホスホニトリル酸ジフェニル114.1g(収率98.7%)を得た。重量平均分子量880(ポリスチレン換算)。融点107℃。5%重量減少温度337℃。分解温度350℃。

【0056】実施例8

ジムロート冷却管を付けたディーンスタークトラップ、温度計、滴下ロート及び撹拌機を備えた2Lの4口フラスコに、フェノール94.1g(1.0mol)、クロロベンゼン800mlと水酸化アルミニウム1g[平均粒子径10μm、関東化学(株)製]を秤取り、オイルバスに浸漬して127℃まで昇温した。そこへ水酸化ナトリウム40.0g(1.0mol)の48%水溶液を2時間にわたって逐次滴下し、反応系中の水(水酸化ナトリウム水溶液由来の水及びフェノールのNa塩生成により副生する水)はクロロベンゼンとの共沸により直ちに系外へ除去され、クロロベンゼンのみを系内に戻した。この間反応液の温度は、127~133℃に制御され、反応系内の含水率は常に1%以下であった。水酸化ナトリウム水溶液の滴下終了後、133℃で1時間熟成して反応液中の水分が500ppm以下になるまで脱水したが、反応液は極めて流動性が高く分散状態の良いフェノールのナトリウム塩のスラリーになった。

【0057】その後、反応液を40℃まで冷却した。そこへホスホニトリルジクロライドの35%クロロベンゼン溶液165.6g(0.50mol)を冷却しながら徐々に加え、その後再び反応液を加熱して、133℃で3時間撹拌した。この時点で反応は完結していた。これは、反応系中に均一に分散した水酸化アルミニウムが、フェノールのナトリウム塩の結晶の核となり、結晶核生成速度が結晶成長速度に比べてより大きくなることにより、フェノールのナトリウム塩がより分散性の良い、比表面積の大きな粒子状となった為、ホスホニトリルジクロライドとの反応が促進されたと考えられる。反応終了後、1mmの濾紙を用いて反応液から水酸化アルミニウムを濾去し、以下実施例1と同様に精製処理し、実施例1と同一構造式の白色粘濁固体114.8g(収率99.3%)が得られた。重量平均分子量890(ポリスチレン換算)。融点109℃。5%重量減少温度330℃。分解

温度351℃。

【0058】実施例9

フェノールに代えてフェノール70.6g(0.75mol)とチオフェノール27.5g(0.25mol)を用い、クロロベンゼンを1000ml用いる以外は実施例1と同様に反応を行い、反応完結に12時間を要し(反応温度133℃)、 $[N=P(-OC_6H_5)_{1.5}(-SC_6H_5)_{0.5}]_n$ で表される淡黄色粘濁固体117.2g(収率98.0%)を得た。重量平均分子量780(ポリスチレン換算)。融点94℃。5%重量減少温度295℃。分解温度340℃。

【0059】実施例10

フェノールに代えて3,5-キシレノール122.2g(1.0mol)を用い且つクロロベンゼンを1200ml用いる以外は実施例1と同様に反応を行い、反応完結に10時間を要し(反応温度133℃)、 $[N=P(-OC_6H_3(-CH_3)_2-3,5)_2]_n$ で表される茶褐色固体140.8g(収率98.0%)を得た。重量平均分子量930(ポリスチレン換算)。融点:明確な融点は観測されず。5%重量減少温度369℃。分解温度380℃。

【0060】実施例11

フェノールに代えて2-ナフトール144.2g(1.0mol)を用い且つクロロベンゼンを1300ml用いる以外は実施例1と同様に反応を行い、反応完結に12時間を要し(反応温度133℃)、 $[N=P(-OC_{10}H_7)_2]_n$ で表される桃色固体161.0g(収率97.2%)を得た。重量平均分子量890(ポリスチレン換算)。融点152℃。5%重量減少温度365℃。分解温度397℃。

【0061】実施例12

ジムロート冷却管を付けたディーンスタークトラップ、温度計、滴下ロート及び撹拌機を備えた2Lの4口フラスコに、レゾルシノール5.5g(0.05mol)とフェノール65.9g(0.7mol)とクロロベンゼン600mlとを秤取り、オイルバスに浸漬して127℃まで昇温した。そこへ水酸化ナトリウム28.4g(0.71mol)の48%水溶液を3時間にわたって逐次滴下し、反応系中の水(水酸化ナトリウム水溶液由来の水及びフェノールのNa塩生成により副生する水)はクロロベンゼンとの共沸により直ちに系外へ除去され、クロロベンゼンのみを系内に戻した。この間反応液の温度は127~133℃に保持され、反応系内の含水率は常に1%以下であった。水酸化ナトリウム水溶液の滴下終了後、133℃で1時間熟成して反応系内の水分が500ppm以下になるまで脱水したが、反応液は極めて流動性が高く分散状態の良いフェノールのNa塩のスラリーになった。この反応液を40℃まで冷却し、ホスホニトリルジクロライドの35%クロロベンゼン溶液165.6g(0.50mol)を冷却しながら徐々に加え、再び反応液を加熱し

て、133℃で3時間撹拌した。

【0062】これとは別にジムロート冷却管を付けたディーンスタークトラップ、温度計、滴下ロート及び撹拌機を備えた1Lの4口フラスコに、フェノール37.6g (0.4mol)とクロロベンゼン300mlとを秤り取り、水酸化ナトリウム16.0g (0.4mol)の48%水溶液を用いて、同様にフェノールのNa塩のクロロベンゼン溶液を調製した。このものを先の反応液に加え、133℃で4時間撹拌した。反応終了後、反応液を実施例1と同様に精製処理し、淡黄色粘稠固体108.8g (収率97.4%)が得られた。重量平均分子量930 (ポリスチレン換算)。融点：明確な融点は観測されず。5%重量減少温度348℃。分解温度348℃。リン含有率、CHN元素分析、¹H-NMR及び³¹P-NMRを測定し、本化合物が $[N=P(-OC_6H_4O-m)_{0.1}(-OC_6H_5)_{1.8}]_n$ で表されるホスホニトリル酸ジフェニルであることを確認した。

【0063】実施例13

フェノールに代えてフェノール47.1g (0.50mol)とトリフルオロエタノール50.0g (0.50mol)とを用いる以外は実施例1と同様に反応を行い、反応完了に7時間を要し(反応温度133℃)、 $[N=P(-OC_6H_5)_{1.0}(-OCH_2CF_3)_{1.0}]_n$ で表される白色粘稠固体116.2g (収率98.0%)を得た。重量平均分子量780 (ポリスチレン換算)。融点98℃。5%重量減少温度300℃。分解温度310℃。

【0064】実施例14

フェノールに代えてフェノール70.6g (0.75mol)とトリフルオロエタノール29.0g (0.25mol)とを用いる以外は実施例1と同様に反応を行い、反応完了に7時間を要し(反応温度133℃)、 $[N=P(-OC_6H_5)_{1.5}(-SCH_2CF_3)_{0.5}]_n$ で表される白色粘稠固体118.6g (収率97.9%)を得た。重量平均分子量760 (ポリスチレン換算)。融点98℃。5%重量減少温度310℃。分解温度310℃。

【0065】比較例1

ジムロート冷却管を付けたディーンスタークトラップ、温度計、滴下ロート及び撹拌機を備えた2Lの4口フラスコに、フェノール94.1g (1.0mol)、クロロベンゼン800mlと水酸化ナトリウム40.0g (1.0mol)の48%水溶液とを秤り取り、オイルバスに浸漬して加熱し、反応系中の水(水酸化ナトリウム水溶液由来の水及びフェノールのNa塩生成により副生する水)はクロロベンゼンとの共沸により系外へ除去され、クロロベンゼンのみ系内に戻した。この反応液の温度は90~133℃であった。反応液の温度が130℃になった時、反応液中から分散状態の悪い塊状のフェノールのNa塩が析出し、反応液は極めて流動性の悪いスラリーになった。結局、反応系内の水分が500ppm以下になるま

で脱水するために10時間を要した。この反応液を40℃まで冷却し、ホスホニトリルジクロライドの35%クロロベンゼン溶液165.6g (0.50mol)を冷却しながら徐々に加えた後再び加熱し、133℃で24時間撹拌したが、反応は完結しなかった。その後、実施例1と同様に精製処理し、淡黄色粘稠固体95.0g (収率90.0%)を得た。重量平均分子量870 (ポリスチレン換算)。融点：明確な融点は示さず。5%重量減少温度329℃。分解温度340℃。リン含有率、CHN元素分析、加水分解性塩素分、¹H-NMR及び³¹P-NMRを測定し、本化合物が $[N=P(-OC_6H_5)_{1.65}(Cl)_{0.35}]_n$ で表されるホスホニトリル酸エステルであることを確認した。

【0066】比較例2

ジムロート冷却管を付けたディーンスタークトラップ、温度計、滴下ロート及び撹拌機を備えた2Lの4口フラスコに、フェノール94.1g (1.0mol)とクロロベンゼン800mlとを秤り取り、オイルバスに浸漬して127℃まで昇温した。そこへ水酸化ナトリウム40.0g (1.0mol)の48%水溶液を30分間にわたって滴下し、反応系中の水(水酸化ナトリウム水溶液由来の水及びフェノールのNa塩生成により副生する水)をクロロベンゼンとの共沸により系外へ除去し、クロロベンゼンのみを系内に戻した。この間反応液の温度は90~133℃であった。反応系内の含水率は最も高い時で7%であった。

【0067】水酸化ナトリウム水溶液を全量滴下しても反応液中からフェノールのNa塩は析出しなかった。水酸化ナトリウム水溶液の滴下終了後、133℃で5時間熟成した時、反応液中から分散状態の悪い塊状のフェノールのNa塩が析出し、反応液は極めて流動性が悪いスラリーになった。更に、反応液中の水分が500ppm以下になるまで脱水するために3時間を要した。この反応液を40℃まで冷却し、ホスホニトリルジクロライドの35%クロロベンゼン溶液165.6g (0.50mol)を冷却しながら徐々に加えた後再び加熱し、133℃で24時間撹拌したが、反応は完結しなかった。その後、反応液を実施例1と同様に精製処理し、淡黄色粘稠固体100.0g (収率91.3%)が得られた。重量平均分子量：870 (ポリスチレン換算)。融点：明確な融点は示さず。5%重量減少温度：332℃。分解温度：350℃。リン含有率、CHN元素分析、加水分解性塩素分、¹H-NMR及び³¹P-NMRを測定し、本化合物が $[N=P(-OC_6H_5)_{1.79}(Cl)_{0.21}]_n$ で表されるホスホニトリル酸エステルであることを確認した。

【0068】比較例3

水酸化ナトリウム水溶液に代えて水酸化カリウム水溶液を用いる以外は比較例1と同様に反応を行った。即ち、2Lの4口フラスコに、フェノール94.1g (1.0mo

1) とクロロベンゼン 800 ml と水酸化カリウム 56.1 g (1.0 mol) の 48% 水溶液とを秤り取り、オイルバスに浸漬して加熱し、反応系中の水 (水酸化カリウム水溶液由来の水及びフェノールの K 塩生成により生じる水) をクロロベンゼンとの共沸により系外へ除去し、クロロベンゼンのみを系内に戻した。この間の反応液の温度は 90~133℃ であった。

【0069】反応液の温度が 131℃ になった時、反応液中から分散状態の悪い塊状のフェノールの K 塩が析出し、反応液は極めて流動性の悪いスラリーになった。反応液中の水分が 500 ppm 以下になるまで脱水するために 10 時間を要した。この反応液を 40℃ まで冷却し、ホスホニトリルジクロライドの 35% クロロベンゼン溶液 165.6 g (0.50 mol) を冷却しながら徐々に加えた後再び加熱し、133℃ で 15 時間撹拌した。この時点で、反応は進行しなくなった。以後、反応液を実施例 1 と同様に精製処理し、黄色粘稠固体 99.9 g (収率 88.6%) を得た。重量平均分子量: 880 (ポリスチレン換算)。融点: 明確な融点を示さず。5% 重量減少温度 330℃。分解温度 345℃。リン含有率、CHN 元素分析、加水分解性塩素分、¹H-NMR 及び ³¹P-NMR を測定し、本化合物が $[N=P(-OC_6H_5)_{1.9}(Cl)_{0.1}]_n$ で表されるホスホニトリル酸エステルであることを確認した。

【0070】比較例 4

クロロベンゼンに代えてトルエンを用いる以外は比較例 2 と同様に反応を行った。即ち、2 L の 4 口フラスコに、フェノール 94.1 g (1.0 mol) とトルエン 800 ml とを秤り取り、オイルバスに浸漬して 105℃ まで昇温した。そこへ水酸化ナトリウム 40.0 g (1.0 mol) の 48% 水溶液を 30 分間にわたって滴下し、反応系中の水 (水酸化ナトリウム水溶液由来の水及びフェノールの Na 塩生成により副生する水) をトルエンとの共沸により系外へ除去し、トルエンのみを系内に戻した。この間反応液の温度は 80~110℃、反応系内の含水率は最も高い時で 7% であった。水酸化ナトリウム水溶液を全量滴下しても反応液中からフェノールの Na 塩は析出しなかった。水酸化ナトリウム水溶液の滴下終了後、110℃ で 5 時間熱成した時、反応液中から分散状態の悪い塊状のフェノールの Na 塩が析出し、反応液は極めて流動性が悪いスラリーになった。反応液中の水分が 500 ppm 以下になるまで脱水するために 4 時間を要した。

【0071】この反応液を 40℃ まで冷却し、ホスホニトリルジクロライドの 35% クロロベンゼン溶液 165.6 g (0.50 mol) を冷却しながら徐々に加えた後再び加熱して 114℃ で 72 時間撹拌したが、反応は完結しなかった。以後反応液を実施例 1 と同様に精製処理し、淡黄色粘稠固体 100.0 g (収率 93.5%) が得られた。重量平均分子量 870 (ポリスチレン換算)。

融点: 明確な融点を示さず。5% 重量減少温度 330℃。分解温度 350℃。リン含有率、CHN 元素分析、加水分解性塩素分、¹H-NMR 及び ³¹P-NMR を測定し、本化合物が $[N=P(-OC_6H_5)_{1.7}(Cl)_{0.3}]_n$ で表されるホスホニトリル酸エステルであることを確認した。

【0072】比較例 5

クロロベンゼンに代えて 1,2-ジメトキシエタンを用いる以外は比較例 1 と同様に反応を行った。即ち、3 L の 4 口フラスコに、フェノール 94.1 g (1.0 mol) と 1,2-ジメトキシエタン 2000 ml と水酸化ナトリウム 40.0 g (1.0 mol) の 48% 水溶液とを秤り取り、オイルバスに浸漬して加熱し、反応系中の水 (水酸化ナトリウム水溶液由来の水及びフェノールの Na 塩生成により副生する水) を 1,2-ジメトキシエタンとの共沸により系外へ除去しが、反応液中の水分濃度を 1000 ppm 以下にするまで 15 時間を要した。

【0073】この反応液を 40℃ まで冷却し、ホスホニトリルジクロライドの 35% クロロベンゼン溶液 165.6 g (0.50 mol) を冷却しながら徐々に加えた後再び加熱し、133℃ で 10 時間撹拌した。この時点で、反応は進行しなくなった。この反応液を濃縮し、生成物をクロロベンゼン 1000 ml で溶解した後、実施例 1 と同様に精製処理し、淡黄色粘稠固体 99.9 g (収率 93.4%) が得られた。重量平均分子量: 870 (ポリスチレン換算)。融点: 明確な融点を示さず。5% 重量減少温度 333℃。分解温度 350℃。リン含有率、CHN 元素分析、加水分解性塩素分、¹H-NMR 及び ³¹P-NMR を測定し、本化合物が比較例 4 と同一構造式のホスホニトリル酸エステルであることを確認した。

【0074】比較例 6

ジムロート冷却管を付けたディーンスタークトラップ、温度計、滴下ロート及び撹拌機を備えた 2 L の 4 口フラスコに、フェノール 470.5 g (5.0 mol) を秤り取り、オイルバスに浸漬して 100℃ まで昇温した。そこへ水酸化ナトリウム 40.0 g (1.0 mol) の 48% 水溶液を 30 分間にわたって滴下し、反応系中の水 (水酸化ナトリウム溶液由来の水及びフェノールの Na 塩生成により副生する水) をフェノールとの共沸により系外へ除去した。この時除いたフェノールの総量は 370 g (3.9 mol) であった。この間反応液の温度は 80~100℃ であり、含水率は最も高い時で 8% であった。水酸化ナトリウム水溶液の滴下終了後 100℃ で 8 時間熱成すると、塊状のフェノールの Na 塩が析出し、反応液は極めて流動性の悪いスラリーになり、撹拌が不可能となった。その際の反応液中の水分は 2000 ppm であった。

【0075】その後、反応液を 50℃ まで冷却し、ホスホニトリルジクロライドの 35% クロロベンゼン溶液 1

65.6g (0.50mol) を冷却しながら徐々に加えた後再び加熱して133℃で8時間攪拌すると、反応が進行しなくなった。以後反応液を実施例1に記載の方法で精製処理し、褐色粘稠固体105.1g (収率94.5%) を得た。重量平均分子量: 880 (ポリスチレン換算)。融点102℃。5%重量減少温度335℃。分解温度351℃。リン含有率、CHN元素分析、加水分解性塩素分、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{31}\text{P-NMR}$ を測定し、本化合物は $[\text{N}=\text{P}(-\text{OC}_6\text{H}_5)_{1.85}(\text{Cl})_{0.15}]_n$ で表されるホスホニトリル酸エステルであることを確認した。

【0076】比較例7

フェノールに代えてフェノール70.6g (0.75mol) とチオフェノール27.5g (0.25mol) を用い且つクロロベンゼンを1000ml用いる以外は比較例2と同様に反応を行い、淡黄色粘稠固体108.9g (収率95.5%) を得た。重量平均分子量780 (ポリスチレン換算)。融点92℃。5%重量減少温度290℃。分解温度331℃。リン含有率、CHN元素分析、加水分解性塩素分、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{31}\text{P-NMR}$ を測定し、本化合物が $[\text{N}=\text{P}(-\text{OC}_6\text{H}_5)_{1.5}(-\text{SC}_6\text{H}_5)_{0.35}(\text{Cl})_{0.15}]_n$ で表されるホスホニトリル酸エステルであることを確認した。本条件においても塊状のフェノールNa塩とチオフェノールNa塩とが析出し、反応液は極めて流動性が悪いスラリーになった。これらのNa塩の調製に10時間を要し、ホスホニトリルジクロライドとの反応は72時間を過ぎても完結しなかった。

【0077】比較例8

フェノールに代えて3,5-キシレノール122.2g (1.0mol) を用い且つクロロベンゼンを1200ml用いる以外は比較例2と同様に反応を行い、茶褐色粘稠固体120.2g (収率91.9%) を得た。重量平均分子量900 (ポリスチレン換算)。融点: 明確な融点を示さず。5%重量減少温度365℃。分解温度379℃。リン含有率、CHN元素分析、加水分解性塩素分、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{31}\text{P-NMR}$ を測定し、本化合物が $[\text{N}=\text{P}(-\text{OC}_6\text{H}_3(-\text{CH}_3)_2)_{1.7}(\text{Cl})_{0.3}]_n$ で表されるホスホニトリル酸エステルであることを確認した。本条件においても塊状のキシレノールNa塩が析出し、反応液は極めて流動性が悪いスラリーになった。該Na塩の調製には12時間を要し、ホスホニトリルジクロライドとの反応は72時間が過ぎても完結しなかった。

【0078】比較例9

フェノールに代えて2-ナフトール144.2g (1.0mol) を用い、クロロベンゼンを1300ml用いる以外は比較例2と同様に反応を行い、桃色粘稠固体140.2g (収率、89.0%) を得た。重量平均分子量890 (ポリスチレン換算)。融点148℃。5%重量減少温

度360℃。分解温度380℃。リン含有率、CHN元素分析、加水分解性塩素分、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{31}\text{P-NMR}$ を測定し、本化合物が $[\text{N}=\text{P}(-\text{OC}_{10}\text{H}_7)_{1.85}(\text{Cl})_{0.15}]_n$ で表されるホスホニトリル酸エステルであることを確認した。本条件においても塊状のナフトールNa塩が析出し、反応液は極めて流動性が悪いスラリーになった。該Na塩の調製には10時間を要し、ホスホニトリルジクロライドとの反応は72時間を経過しても完結しなかった。

【0079】比較例10

ジムロート冷却管を付けたディーンスタークトラップ、温度計、滴下ロート及び攪拌機を備えた2Lの4口フラスコに、レゾルシノール5.5g (0.05mol) とフェノール65.9g (0.7mol) とクロロベンゼン600mlとを秤取り、オイルバスに浸漬して127℃まで昇温した。そこへ水酸化ナトリウム28.4g (0.71mol) の48%水溶液を30分間にわたって滴下し、反応系中の水(水酸化ナトリウム水溶液由来の水及びフェノールのNa塩生成により副生する水)をクロロベンゼンとの共沸により系外へ除去し、クロロベンゼンのみを系内に戻した。この間反応液の温度は90~133℃であり、反応系内の含水率は最も高い時で7%であった。水酸化ナトリウム水溶液を全量滴下してても反応液中からフェノールのNa塩は析出しなかった。水酸化ナトリウム水溶液の滴下終了後、133℃で5時間熱成した時、反応液中から分散状態の悪い塊状のフェノールNa塩とレゾルシノールのNa塩とが析出し、反応液は極めて流動性が悪いスラリーになった。反応液中の水分が500ppm以下になるまで脱水するために8時間を要した。この反応液を40℃まで冷却し、ホスホニトリルジクロライドの35%クロロベンゼン溶液165.6g (0.50mol) を冷却しながら徐々に加えた後再び加熱して、133℃で3時間攪拌した。

【0080】これとは別にジムロート冷却管を付けたディーンスタークトラップ、温度計、滴下ロート及び攪拌機を備えた1Lの4口フラスコに、フェノール37.6g (0.4mol) とクロロベンゼン300mlとを秤取り、水酸化ナトリウム16.0g (0.4mol) の48%水溶液を用いて、同様にフェノールのNa塩のクロロベンゼン溶液を調製した。このものを先の反応液に加え、133℃で72時間攪拌したが、反応は終了しなかった。この反応液を実施例1と同様に精製処理し、淡黄色液体102.7g (収率92.7%) が得られた。重量平均分子量820 (ポリスチレン換算)。融点: 明確な融点を示さず。5%重量減少温度340℃。分解温度360℃。リン含有率、CHN元素分析、加水分解性塩素分、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{31}\text{P-NMR}$ を測定し、本化合物が $[\text{N}=\text{P}(-m-\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-)_{0.05}(-\text{OC}_6\text{H}_5)_{1.8}(\text{Cl})_{0.1}]_n$ で表されるホスホニトリル酸エステルであることを確認した。

【0081】比較例11

フェノールに代えてフェノール47.1g (0.50mol) とトリフルオロエタノール50.0g (0.50mol) とを用いる以外は比較例2と同様に反応を行い、白色粘稠固体106.8g (収率93.9%)を得た。重量平均分子量730 (ポリスチレン換算)。融点：明確な融点を示さず。5%重量減少温度290℃。分解温度305℃。リン含有率、CHN元素分析、加水分解性塩素分、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{31}\text{P-NMR}$ を測定し、本化合物が $[\text{N}=\text{P}(-\text{OC}_6\text{H}_5)_{1.0}(-\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{0.85}(\text{Cl})_{0.15}]_n$ で表されるホスホニトリル酸エステルであることを確認した。本条件においても塊状のフェノールとトリフルオロエタノールのNa塩が析出し、反応液は極めて流動性が悪いスラリーになった。これらのNa塩の調製には9時間を要し、ホスホニトリルジクロライドとの反応は72時間を過ぎても完結しなかった。

【0082】比較例12

フェノールに代えてフェノール70.6g (0.75mol) とトリフルオロエタナチオール29.0g (0.25mol) とを用いる以外は比較例2と同様に反応を行い、白色粘稠固体97.6g (収率90.1%)を得た。重量平均分子量740 (ポリスチレン換算)。融点：明確な融点を示さず。5%重量減少温度305℃。分解温度305℃。リン含有率、CHN元素分析、加水分解性塩素分、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{31}\text{P-NMR}$ を測定し、本化合物が $[\text{N}=\text{P}(-\text{OC}_6\text{H}_5)_{1.5}(-\text{SCH}_2\text{CF}_3)_{0.3}(\text{Cl})_{0.2}]_n$ で表されるホスホニトリル酸エステルであることを確認した。本条件においても塊状のフェノールとトリフルオロエタナチオールのNa塩が析出し、反応液は極めて流動性が悪いスラリーになった。これらのNa塩の調製には10時間を要し、ホスホニトリルジクロライドとの反応は72時間を過ぎても完結しなかった。

【0083】比較例13

ジムロート冷却管、温度計、滴下ロート及び攪拌機を備えた2Lの4口フラスコに、フェノール94.1g (1.0mol) と無水粉末炭酸ナトリウム106.0g (1.0mol) とテトラヒドロフラン600mlとを秤取り、攪拌下ホスホニトリルジクロライドの35%クロロベンゼン溶液165.6g (0.50mol) を1時間かけて滴下した。その後オイルバスに浸漬して70℃で6時間還流攪拌し、更に25℃で16時間攪拌したところで反応は進行しなくなった。この反応液からテトラヒドロフランを留去し、クロロベンゼン600mlを加えて反応物を再溶解した後、実施例1と同様に精製処理し、黄色粘稠固体112.1g (収率97.0%) が得られた。重量平均分子量890 (ポリスチレン換算)。融点103℃。5%重量減少温度330℃。分解温度350℃。リン含有率、CHN元素分析、加水分解性塩素分、 $^1\text{H-NMR}$

及び $^{31}\text{P-NMR}$ を測定し、本生成物の殆どが実施例1と同一構造式のホスホニトリル酸ジフェニルであることを確認したが、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{31}\text{P-NMR}$ のチャート上には若干のP-OH結合に由来するピークが認められた。

【0084】比較例14

ジムロート冷却管、温度計、滴下ロート及び攪拌機を備えた2Lの4口フラスコに、フェノール112.9g (1.2mol) とトリエチルアミン121.4g (1.2mol) とテトラヒドロフラン600mlとを秤取り、攪拌下ホスホニトリルジクロライドの35%クロロベンゼン溶液165.6g (0.50mol) を2時間かけて滴下した。その後、25℃で5時間攪拌し、更にオイルバスに浸漬して74℃の温度で還流攪拌した。20時間後に反応は進行しなくなった。反応液からトリエチルアミン塩酸塩を吸引濾過により除去した後、テトラヒドロフランを留去し、クロロベンゼン600mlを加えて反応物を再溶解し、実施例1と同様に精製処理し、黄色粘稠固体113.3g (収率98.0%) が得られた。重量平均分子量890 (ポリスチレン換算)。融点105.5%重量減少温度330℃。分解温度349℃。リン含有率、CHN元素分析、加水分解性塩素分、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{31}\text{P-NMR}$ を測定し、本化合物は実施例1と同一構造式のホスホニトリル酸ジフェニルであることを確認した。

【0085】比較例15

ジムロート冷却管、温度計、滴下ロート及び攪拌機を備えた2Lの4口フラスコに、フェノール94.1g (1.0mol) と水酸化カリウム56.1g (1.0mol) と水400mlとテトラブチルホスホニウムブロミド20.0g (0.06mol) とを秤取り、攪拌下ホスホニトリルジクロライドの35%クロロベンゼン溶液165.6g (0.50mol) を1時間かけて滴下した。その後、25℃で3時間攪拌し、更にオイルバスに浸漬して95℃で還流攪拌した。21時間後に反応は進行しなくなった。反応液にクロロベンゼン500mlを加えて希釈し、実施例1と同様に精製処理し、黄色粘稠固体106.4g (収率92.0%) が得られた。重量平均分子量890 (ポリスチレン換算)。融点105℃。5%重量減少温度333℃。分解温度348℃。リン含有率、CHN元素分析、加水分解性塩素分、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{31}\text{P-NMR}$ を測定し、本生成物の殆どが実施例1と同一構造式のホスホニトリル酸ジフェニルであることを確認したが、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{31}\text{P-NMR}$ のチャート上には若干のP-OH結合に由来するピークが認められた。

【0086】比較例16

ジムロート冷却管、温度計、滴下ロート及び攪拌機を備えた2Lの4口フラスコに、フェノール94.1g (1.0mol) とトリエチルアミン151.8g (1.5mol) と4-ジメチルアミノピリジン6.5g (0.05mol) とを

秤り取り、攪拌下ホスホニトリルジクロライドの35%クロロベンゼン溶液165.6g (0.50mol) を1時間かけて滴下した。その後、25℃で20時間攪拌したところ、反応は進行しなくなった。反応液からトリエチルアミン塩酸塩を吸引濾過により除去した後、クロロベンゼン500mlを加えて希釈し、実施例1と同様に精製処理し、黄色粘稠固体109.8g (収率95.0%) が得られた。重量平均分子量890 (ポリスチレン換算)。融点106℃。5%重量減少温度332℃。分解温度349℃。リン含有率、CHN元素分析、加水分解性塩素分、 ^1H -NMR及び ^{31}P -NMRを測定し、本化合

物が実施例1と同一構造式のホスホニトリル酸ジフェニルであることを確認した。

【0087】表1～2に、実施例1～14及び比較例1～16における生成物の収量、収率、重量平均分子量、融点、5%重量減少温度及び分解温度をまとめて示す。表3～4に、実施例1～14及び比較例1～16における生成物の揮発分、全酸価、耐熱性(酸価)、加水分解性(酸価)、経時安定性(酸価)及び加水分解性塩素分をまとめて示す。

【0088】

【表1】

		收 量	收 率	重量平均	融 点	5 %重量减少温度	分解温度
		g	%	分子量	℃	℃	℃
実	1	114.4	99.0	890	105	336	354
	2	114.7	99.2	700	110	330	351
	3	114.8	99.3	900	111	330	351
	4	112.1	97.0	900	111	330	351
	5	114.4	99.0	880	110	333	349
	6	114.3	99.0	870	109	333	350
	7	114.1	98.7	880	107	337	350
施	8	114.8	99.3	890	109	330	351
	9	117.2	98.0	780	94	295	340
	10	140.8	98.0	930	—	369	380
	11	161.0	97.2	890	152	365	397
例	12	108.8	97.4	930	—	348	348
	13	116.2	98.0	780	98	300	310
	14	118.6	97.9	760	98	310	310

【0089】

【表2】

		收 量	收 率	重量平均	融 点	5 %重量减少温度	分解温度
		g	%	分子量	℃	℃	℃
比 較 例	1	95.0	90.0	870	—	329	340
	2	100.0	91.3	870	—	332	350
	3	99.9	88.6	880	—	330	345
	4	100.0	93.5	870	—	330	350
	5	99.9	93.4	870	—	333	350
	6	105.1	94.5	880	102	335	351
	7	108.9	95.5	780	92	290	331
	8	120.2	91.9	900	—	365	379
	9	140.2	89.0	890	148	360	380
	10	102.7	92.7	820	—	340	360
	11	106.8	93.9	730	—	290	305
	12	97.6	90.1	740	—	305	305
	13	112.1	97.0	890	103	330	350
	14	113.3	98.0	890	105	330	349
	15	106.4	92.0	890	105	333	348
	16	109.8	95.0	890	106	332	349

【表3】

【0090】

		揮発分 wt %	加水分解性塩素 wt %	酸価 mgKOH/g			
				全酸価	耐熱	加水分解	経時安定
実	1	<0.01	0.01	0.03	0.06	0.36	0.07
	2	<0.01	<0.01	0.02	0.04	0.18	0.04
	3	<0.01	0.02	0.06	0.11	0.28	0.12
	4	<0.01	0.02	0.05	0.10	0.28	0.11
	5	<0.01	0.01	0.03	0.05	0.36	0.08
	6	<0.01	0.02	0.05	0.06	0.35	0.07
	7	<0.01	0.02	0.06	0.12	0.30	0.19
施	8	<0.01	<0.01	0.02	0.04	0.14	0.04
	9	<0.01	0.01	0.03	0.07	0.27	0.09
	10	<0.01	0.01	0.02	0.03	0.08	0.06
例	11	<0.01	0.02	0.06	0.12	0.28	0.10
	12	<0.01	0.02	0.06	0.10	0.37	0.15
	13	<0.01	0.03	0.07	0.11	0.35	0.09
	14	<0.01	0.03	0.06	0.11	0.30	0.10

【表4】

【0091】

		揮発分 wt %	加水分解性塩素 wt %	酸価 mgKOH/g			
				全酸価	耐熱	加水分解	経時安定
比	1	0.09	5.88	14.22	20.55	42.08	15.23
	2	0.08	3.40	10.50	19.98	32.66	12.51
	3	0.10	1.57	4.71	7.41	28.00	4.98
	4	0.12	5.00	13.99	20.63	39.99	14.56
	5	0.12	5.00	14.00	20.60	40.12	14.33
	6	0.10	2.39	7.23	14.45	31.31	9.69
	7	0.31	2.33	7.55	15.26	30.12	8.54
	8	0.11	4.07	5.02	7.75	9.69	5.99
較	9	0.15	1.69	5.07	11.52	26.52	7.06
	10	0.20	1.60	4.50	12.94	36.86	9.69
	11	0.15	2.34	7.52	14.52	30.06	9.05
	12	0.18	3.27	10.01	18.68	31.02	12.00
例	13	0.04	0.11	1.48	3.00	6.95	2.08
	14	0.03	0.10	0.75	1.51	4.54	1.35
	15	0.06	0.14	0.81	2.69	6.86	0.51
	16	0.03	0.08	0.41	1.44	5.10	0.97

【0092】表3～4より、本発明の製造法により合成されたホスホニトリル酸エステルは、比較例の方法で製造されたホスホニトリル酸エステルに比べて、酸価、揮発分及び加水分解性塩素分が低く、また、耐熱試験及び経時安定性試験後の酸価の上昇率が低いことから耐熱性及び経時安定性に優れていることが明らかである。

【0093】実施例15～17

芳香族ポリカーボネート樹脂〔商品名：ユーピロン S-2000N、三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製〕100部に対して、実施例1、7又は8で製造したホスホニトリル酸ジフェニルオリゴマー12.5部を添加して、ミキサーで混合後、25mm² 軸混練機を用いて混練し、ペレットを得た。このペレットの一部はテトラヒドロフランに溶解し、重量平均分子量を測定し

た。また、このペレットを射出成形機に入れ成形し、試験片を得た。この試験片を用いて、アイゾット衝撃強度とメルトフローレートを測定した。結果を表5に示す。

【0094】比較例17～23

実施例1で製造したホスホニトリル酸ジフェニルオリゴマーに代えて、比較例1、2、6、13、14、15又は16で製造したものをを用いる以外は実施例15と同様に、試験片作成と評価を行った。結果を表5に示す。

比較例24

ホスホニトリル酸ジフェニルオリゴマーを用いない以外は、実施例1と同様に、試験片作成と評価を行った。結果を表5に示す。

【0095】

【表5】

		ホスホニトリ ル酸ジフェニ ルオリゴマー	重量平均 分子量	アイゾット 衝撃強度 kgf cm/cm	メルトフロ ーレート g/10min.
実 施 例	15	実施例 1	52500	9.8	12.1
	16	実施例 7	52000	9.7	12.4
	17	実施例 8	52500	9.9	12.0
比 較 例	17	比較例 1	40300	6.3	18.0
	18	比較例 2	41700	7.2	17.9
	19	比較例 6	41500	6.5	17.9
	20	比較例 13	45700	7.3	15.8
	21	比較例 14	49500	7.5	15.0
	22	比較例 15	46500	7.3	15.9
	23	比較例 16	50000	8.0	14.6
	24	なし	53500	破断せず	10.4

【0096】表5より、本発明の製造法により合成されたホスホニトリル酸エステルは、比較例の方法で製造されたホスホニトリル酸エステルに比べて、樹脂と混合したときに、該樹脂の分子量の低下の度合いが少なく、アイゾット衝撃強度の値が高く、又、メルトフローレートの値の上昇の度合いが低いことから、これら樹脂と混合した時に、該樹脂が本来持つ好ましい特性を低下させることがなく、有効な添加剤であるといえる。

【0097】

【発明の効果】本発明の方法によれば、加水分解や架橋等の副反応を起こさず、ホスホニトリルジハライド中の

活性ハロゲン原子をアルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基等で完全に置換し、高純度で低酸価のホスホニトリル酸エステルを効率良く製造することが可能である。従って本発明の方法により合成されたホスホニトリル酸エステルは、耐熱性及び経時安定性に優れており、また樹脂と混合したときに、該樹脂の分子量の低下の度合いが少なく、アイゾット衝撃強度の値が高く、又、メルトフローレートの値の上昇の度合いが低いことから、これら樹脂と混合した時に、該樹脂が本来持つ好ましい特性を低下させることがない。

【手続補正書】

【提出日】平成12年2月4日(2000.2.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で表される環状又は直鎖状ホスホニトリルジハライドとアルコール類、チオール類、フェノール類及びチオフェノール類から選ばれる少なくとも1種の水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩とを反応させるホスホニトリル酸エステルの製造法であって、水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ

金属塩は、有機溶媒中にて又は無溶媒下に水酸基又はチオール基含有化合物とアルカリ金属化合物とを、後者のアルカリ金属化合物の水溶液を滴下、混合して共沸脱水することにより調製され、それに際し、1)有機溶媒中での反応は、反応温度を有機溶媒と水との共沸温度～有機溶媒の沸点と水の沸点のいずれか高いほうの沸点温度の範囲に保持し、無溶媒下での反応は、反応温度を40～200℃に保持し、且つ2)反応系の水分量を反応系全重量の10重量%以下に保持することを特徴とするホスホニトリル酸エステルの製造法。

【化1】



〔式中、nは3以上の整数を示す。2つのXは同一又は異なって、塩素原子、フッ素原子又は臭素原子を示す。〕

【請求項2】 有機溶媒が水と共沸混合物となり、アルカリ金属に対して不活性であり且つ水酸基、第一級アミノ基又は第二級アミノ基を有しない有機溶媒である請求項1に記載の製造法。

【請求項3】 アルカリ金属化合物がアルカリ金属水酸化物から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の製造法。

【請求項4】 水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩を調製するに際し、反応系に、平均粒径約10μm～1mmの化学的に不活性な固体を存在させることを特徴とする請求項1に記載の製造法。

【請求項5】 化学的に不活性な固体が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ガラス及び石英から選ばれる少なくとも1種である請求項4に記載の製造法。

【請求項6】 有機溶媒中での反応を、有機溶媒の沸点と水の沸点のいずれか高いほうの沸点温度とそれよりも10℃低い温度範囲で行う請求項1に記載の製造法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、式(1)で表される環状又は直鎖状ホスホニトリルジハライドとアルコール類、チオール類、フェノール類及びチオフェノール類から選ばれる少なくとも1種の水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩とを反応させるホスホニトリル酸エステルの製造法であって、水酸基又はチオール基含有化合物のアルカリ金属塩は、有機溶媒中にて又は無溶媒下に水酸基又はチオール基含有化合物とアルカリ金属化合物とを、後者のアルカリ金属化合物の水溶液を滴下、混合して共沸脱水することにより調製され、それに際し、1)有機溶媒中での反応は、反応温度を有機溶媒と水との共沸温度～有機溶媒の沸点と水の沸点のいずれか高いほうの沸点温度の範囲に保持し、無溶媒下での反応は、反応温度を40～200℃に保持し、且つ2)反応系の水分量を反応系全重量の10重量%以下に保持することを特徴とするホスホニトリル酸エステルの製造法に係る。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C08L 69/00

識別記号

FI

C08L 69/00

テマード(参考)

(72)発明者 中野 真司

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

(72)発明者 荻原 忠男

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

(72)発明者 亀島 隆

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

(72)発明者 高瀬 裕行

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

Fターム(参考) 4H050 AA02 AC90 BB11 BB15 BB16

BB19 BB21 BB24 BB25 BB70

BC10 BC37 BD20 BD70 BE10

WA15 WA23 WA28

4J002 CF031 CG001 EW156